

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 29 304 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 29 304.1
22 Anmeldetag: 15. 9. 90
43 Offenlegungstag: 19. 3. 92

51 Int. Cl. 5:
A 01 N 25/30
B 01 F 17/42
// A 01 N 57/20, 43/40,
43/90, 39/02, 35/06,
47/30, 47/34, 31/14,
37/34, 47/22, 43/12,
43/88, 43/707

DE 40 29 304 A 1

71 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Bieringer, Hermann, Dr., 6239 Eppstein, DE; Hacker,
Erwin, Dr., 6203 Hochheim, DE; Heinrich, Rudolf, Dr.,
6233 Kelkheim, DE; Huff, Hans-Philipp, Dr., 6239
Eppstein, DE; Kocur, Jean, Dr., 6238 Hofheim, DE

54 Synergistische herbizide Mittel

57 Bei der Applikation von Herbiziden können Tenside die Benetzbarkeit von Blättern der Pflanzen und die Wirksamkeit der Herbizide beeinflussen. Erfindungsgemäß wird eine besondere Wirkungsverstärkung erreicht, wenn Tenside aus der Gruppe der C₁₀-C₁₈-Alkylpolyglykolethersulfate und deren physiologisch verträglichen Salze zusammen mit blattwirksamen selektive Herbiziden oder den blattwirksamen nichtselektiven Herbiziden Glyphosate, Paraquat oder Diquat appliziert werden.

DE 40 29 304 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Tensid-Kombinationen, die über die grünen Pflanzenteile aufgenommen werden.

Es ist allgemein bekannt, daß manche Herbizide sowohl über Blätter als auch über Wurzeln in die Pflanzen gelangen und andere Herbizide selektiv praktisch nur über die Wurzeln oder nur über die Blätter aufgenommen werden. Die herbizide Wirksamkeit kann somit entscheidend davon abhängen, daß die Wirkstoffe rasch und möglichst vollständig durch das Blattgewebe in die Pflanzen eindringen können. Hierbei spielen oberflächenaktive Substanzen eine besondere Rolle, denn sie können im Einzelfall die Benetzbarkeit erhöhen und als eine Art Gleitschiene wirken, auf der die Wirkstoffe in die Blätter penetrieren.

Es wurde nun gefunden, daß bei gemeinsamer Applikation von bestimmten Herbiziden mit Tensiden des Typs der Alkylpolyglykolethersulfate und deren Salzen, die Wirksamkeit der Herbizide überraschend stark erhöht wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Tensiden aus der Gruppe der C_{10} — C_{18} -Alkylpolyglykolethersulfate und deren physiologisch verträglichen Salze als Wirkungsverstärker für Herbizide aus der Gruppe, die aus blattwirksamen selektiven Herbiziden und den blattwirksamen nicht selektiven Herbiziden Glyphosate, Paraquat und Diquat besteht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside werden in der Regel zusammen mit dem bzw. den Herbiziden oder unmittelbar hintereinander auf die Pflanzen aufgebracht, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Spritzbrühe, welche die Tenside und die Herbizide in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält.

Die Konzentration der erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside ist in einer wäßrigen Spritzbrühe in der Regel von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% Tensid bezogen auf waschaktive Substanz, wobei dabei eine Wasseraufwandmenge von 200 bis 600 l/ha, insbesondere 300 bis 400 l/ha bevorzugt ist.

Als erfindungsgemäß einsetzbare Herbizide sind beispielsweise folgende blattwirksamen selektiven Herbizide geeignet:

A) Gräserherbizide, z. B.

A1) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy-, Benzylphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäure- $(C_1 - C_4)$ alkyl-, $-(C_2 - C_4)$ alkenyl- und $-(C_3 - C_4)$ alkinylester, wie
 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),
 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 2-[4-(2-Fluor-4-trifluormethyl-phenoxy)-phenoxy]-propionsäuremethylester,
 2-[4-(2-Fluor-4-bromphenoxy)-phenoxy]-propionsäuremethylester,
 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)-propionsäurepropargylester,
 2-[4-(5-Difluormethoxy-pyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäureethylester,
 2-[4-(2-Chlor-4-trifluorpyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäuremethylester (Halofoxy-methyl, Dowco 453),
 2-[4-(4-Chlor-6-fluor-2-pyrid-1-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-propargylester (CGA 184 927),
 (R,S)- und (R)-2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl bzw. Fenoxaprop-P-ethyl),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 (R,S)- und (R)-2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl bzw. Fluazifop-P-butyl),
 2-(4-(3-Fluor-5-chlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 2-(4-(3-Fluor-5-chlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester,
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)-propionsäure und deren Methyl- und Ethylester (Quizalofop bzw. Quizalofop-methyl und -ethyl),
 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)-propionsäuremethylester,
 2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
 2-(4-(5-Chlor-3-fluorpyridin-2-yloxy)-phenoxy)-thiopropionsäure-5-methoxycarbonylmethylester, und entsprechende andere Ester und Amide wie
 2-[4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy]-propionsäure-2-(propyliden-2-aminooxy)-ethylester (Propanquizalofop, RO-17-3664),
 (2R)-2-[4-(6-Chlorchinoxal-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-(±)-tetrahydrofurfurylester (UBI-C 4874),
 N-[2-(4-(3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy)-phenoxy)-propionyl]-isoxazolidin (Isoxapyrifop);
 vorzugsweise Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäure und deren Ester,

A2) Cyclohexandion-Derivate wie
 Methyl-3-(1-allyloxyimino)butyl-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarboxylat,
 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,
 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,

- 2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)-iminopropyl)-5-(2-ethylthio)propyl-3-hydroxy-cyclohex-2-enon (Clethodim),
 2-[1-((E)-3-Chlorallyloxyimino)-propyl]-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxycyclohex-2-enon (RE-45 601),
 2-(1-(Ethoxyimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim) oder
 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (Tralkoxydim) und
 A3) Flughäferherbizide wie
 1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazolium-Salze (Difenzoquat, Difenzoquat-methylsulfat),
 N-Benzoyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-(D,L)-alanin und dessen Ethylester (Benzoylprop-ethyl),
 N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorphenyl)-alaninmethyl- und isopropylester (Flamprop-M-methyl bzw.
 Flamprop-M-isopropyl); sowie 5
- B) Harnstoffderivate, z. B.
 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Isoproturon),
 3-(3-Chlor-4-methyl)-1,1-dimethylharnstoff (Chlorotoluron);
- C) Sulfonylharnstoffherbizide, z. B.
 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Chlorsulfuron), 15
 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Metsulfu-
 ron-methyl),
 1-[(2-Methoxycarbonylphenyl)-sulfonyl]-3-methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff
 (DPX-L5300),
 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl-methyl)sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-me- 20
 thyl),
 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(dimethylpyrimid-2-yl)-harnstoff (Sulfometuron-methyl),
 1-[(2-Methoxycarbonyl-thienyl)sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thiameturon-
 methyl),
 1-[(2-Ethoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(4-chlor-6-methoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Chlorimuron-ethyl), 25
 1-[(3-(N,N-Dimethylaminocarbonyl)-pyrid-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Nico-
 sulfuron, SL 950),
 1-[(3-(Ethylsulfonyl)-pyrid-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (DPX-E9636),
 1-[(2-(2-Chlorethyl)-phenyl)-sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Triasulfuron),
 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Pirimisulfu- 30
 ron),
 1-[(4-Ethoxycarbonyl-1-methyl-1,2-imidazol-5-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Pyra-
 zosulfuron-methyl),
 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(4-ethoxy-6-methylamino-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (DPX-
 A7881), 35
 Cinosulfuron (CGA 142 464),
 1-[(3-Trifluorethyl-pyrid-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Flazasulfuron, SL 160),
 1-[(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Amidosulfuron,
 Hoe 75 032),
 1-[(N-Ethylsulfonyl-N-methyl-amino)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (SH-1), 40
 1-[(N-Ethyl-N-ethylsulfonyl-amino)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (SH-2),
 1-[(2-Ethoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (SH-3),
 1-[(N-(Dimethylaminosulfonyl)-N-methyl-amino)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (SH-
 4), 45
 D) Diphenyletherderivate, z. B.
 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-N-methylsulfonylbenzamid (Fomesafen),
 5-(2-Chlor-4-(trifluormethyl)-phenoxy)-2-nitro-benzoesäure (Acifluorfen, Na-Salz) und deren Carboxyme-
 thylester und Carboxyethylester (Fluoroglycofenmethyl, Fluoroglycofen-ethyl),
 2-Chlor-6-nitro-3-phenoxy-anilin (Aclonifen),
 5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-nitro-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl)-ethylester (Lactofen), 50
 1-[5-(2-Chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy)-2-nitrophenyl]-1-[N-(methoxycarbonylmethoxy)-imino]-2-me-
 thoxy-ethan (AKH-7088) und
- E) Dikotylen-Herbizide, z. B. Wuchsstoffherbizide wie
 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure (2,4-D),
 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-essigsäure (MCPA) und 55
 2-(2-Chlor-4-methylphenoxy)-propionsäure (CMPP, Mecoprop),
 2,5-Dichlor-6-methoxybenzoesäure (DICAMBA),
 Hydroxybenzonitril-Herbizide wie
 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (Bromoxynil) und
 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (Ioxynil) und deren Salze und Ester, z. B. die Octanoate, 60
 und Herbizide verschiedener Strukturklassen wie
 3-[(Methoxycarbonyl)-amino-phenyl]-3-methylphenyl-carbamat (Phenmedipham),
 2-(4-Trifluormethyl-phenoxy)-3-[N-(2,5-difluorphenyl)-aminocarbonyl]-pyridin (Diflufenican),
 4-Amino-3,5-dichlor-2-fluor-6-(carboxymethoxy)-pyridin (Fluroxypyr),
 2-Ethoxy-3,3-dimethyl-5-methansulfonyloxy-2,3-dihydrobenzofuran (Ethofumesate), 65
 7-Chlor-3-methyl-chinolin-8-carbonsäure (Quinmerac),
 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure (Quinchlorac),
 3-Isopropyl-1H-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-one-2,2-dioxid (Bentazone),

4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metamitron),

N-[4-Chlor-2-fluor-5-(1-methyl-prop-2-in-1-yloxy)-phenyl]-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid (S-23 121) und das

N-Phenylphthalimid-Derivat V-53 482.

Neben den genannten selektiven Herbiziden der Gruppen A bis E sind auch deren angereicherte oder reine optische Formen, falls diese existieren und herbizid wirksam sind, sowie Herbizide analoger Struktur einsetzbar.

Außerdem sind die blattwirksamen nichtselektiven Herbizide N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate), 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Salze (Paraquat) und 9,10-Dihydro-8a,10a-diazoniaphenanthren-Salze (Diquat) erfindungsgemäß zu verwenden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Herbizide sind allgemein bekannt. Zum großen Teil sind sie in "The Pesticide Manual", 8th Edition, British Crop Protection Council 1987 und in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio USA 1990 und dort zitierter Literatur beschrieben.

Einige der bevorzugten Herbizide sowie in den vorstehenden Literaturstellen nicht beschriebenen Herbizide sind im folgenden aufgeführt:

Diclofop-methyl, d. h. 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäuremethylester, ist ein bekannter herbizider Wirkstoff, der zur Bekämpfung von einjährigen Gräsern in Getreide eingesetzt wird (s. "The Pesticide Manual", 8th Ed. 1987, Brit. Crop Protection Council, S. 272).

UBI-C4874 gehört zur Gruppe der heterocyclischen Phenoxy-Gräserherbizide und wird in zahlreichen dikotylen Kulturpflanzen zur Bekämpfung ein- und mehrjähriger Gräser eingesetzt. Es hat die chemische Bezeichnung (2R)-2-[4-(6-Chlorchinoxalin-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-(±)-tetrahydrofurfurylester (siehe A. R. Bell et al., Brighton Crop. Protection Conference-Weeds-1989, Seiten 65-70).

Fenoxaprop-ethyl, d. h. 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-ethylester ist ein bekanntes Herbizid zur Bekämpfung von Gräsern in landwirtschaftlichen Kulturen wie Sojabohne, Zuckerrübe, Kartoffel, Reis u. a. In DE-A-26 40 730 wurde es erstmals 1976 beschrieben; siehe auch "The Pesticide Manual" 8th Edition, British Crop Protection Council 1987, Seite 379. Es wird als Racemat eingesetzt und neuerdings auch als D(+)-Isomer (Commonname: Fenoxaprop-P-ethyl) vermarktet (siehe H. P. Huff et al., Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1989, S. 717-722). Fenoxaprop-ethyl wird auch in Verbindung mit dem Safener Fenchlorazol-ethyl in Getreidekulturen wie Roggen und Weizen selektiv gegen Schadpflanzen eingesetzt (siehe H. Bieringer et al., Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1989, Seiten 77-82 und H. Köcher et al., ebenda Seiten 495-500).

RO-17-3664 (Propaquizafop) ist aus British Crop Protection Conf.-Weeds 1987, S. 55 ff. bekannt.

Isoxapyrifop ist aus Brighton Crop Prot. Conf.-Weeds - 1989, S. 59 bekannt.

CGA 184927 ist aus Brighton Crop Prot. Conf.-Weeds - 1989, S. 71 ff. bekannt.

Tralkoxydim ist aus British Crop Prot. Conf.-Weeds - 1987, S. 19 ff. bekannt.

RE-45 601 ist aus British Crop Conf.-Weeds - 1987, S. 50 ff. bekannt.

Isoproturon, d. h. 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, ist ebenfalls ein bekanntes Herbizid, das zur Bekämpfung von Gräsern in Getreide eingesetzt wird (vgl. das bereits zitierte "The Pesticide Manual", S. 491, 492).

Amidosulfuron, d. h. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-(methylsulfonyl)-aminosulfonyl)-harnstoff, ist ein herbizider Wirkstoff zur Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern in Getreide (vgl. Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990) und EP-A-01 31 258). SH-1 und SH-2 sind Strukturanalogue zu Amidosulfuron (S. EP-A-01 31 258).

Aus der EP-A-03 42 569 sind herbizide 1-(2-Alkoxyphenoxy-sulfonyl)-3-(pyrimidin-2-yl)-harnstoffe bekannt, die sich besonders zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in Getreide eignen und als erfindungsgemäße Herbizide einsetzbar sind. Besonders hervorzuheben ist daraus die Verbindung 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxy-phenoxy-sulfonyl)-harnstoff (SH-3).

Aus EP-A-03 47 788 sind Sulfonylharnstoffe zur Bekämpfung von mono- und dikotylen Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen bekannt. SH-4 ist ein Beispiel für derartige Herbizide.

Pirimsulfuron (CGA 136 872) ist aus Brighton Crop. Prot. Conf.-Weeds - 1987, S. 41-48 bekannt.

DPX-A 7881 ist aus British Crop Prot. Conf.-Weeds - 1987, S. 63 ff. bekannt.

Cinosulfuron ist aus "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", Thomson Publications, 1989-90, USA bekannt. Flazasulfuron ist aus Y. Psujii et al., Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. 195 MEET. AGRO. 10, 1988 bekannt.

Nicosulfuron (SL-950), d. h. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl-sulfonyl)-harnstoff, ist ein Sulfonylharnstoff-Herbizid, das zur Bekämpfung von Gräsern und breitblättrigen Unkräutern in Mais eingesetzt wird (siehe F. Kimura et al., Brighton Crop. Protection Conference-Weeds - 1989, Seiten 29-34).

DPX-E 9636 ist aus Brighton Crop. Conf.-Weeds - 1989, S. 23 ff. bekannt.

Fluoroglycofen ist aus Brighton Crop Prot. Conf.-Weeds - 1989, S. 47 ff. bekannt.

AKH-7088 ist aus Brighton Crop Prot. Conf.-Weeds - 1989, S. 53 ff. bekannt.

S-23 121, d. h. N-[4-Chlor-2-fluor-5-(1-methyl-prop-2-in-1-yl-oxy)-phenyl]-3,4,5,6-tetrahydrophthalimid, wird als selektives Herbizid gegen breitblättrige Schadpflanzen in Getreide eingesetzt (siehe T. Hamada et al., Brit. Crop. Prot. Conf.-Weeds - 1989, Seiten 41-46).

Zu den N-Phenyl-phthalimiddervaten gehört auch V-53 482, das als selektives Herbizid in Reis und Sojabohnen sowie bei der "no-till"-Application in Mais und Sojabohnen eingesetzt wird (siehe Proceedings Southern Weed Science Meetings, Jan. 1990, USA).

Als Herbizide werden vorzugsweise Diclofop-methyl, UBI-C4874, Fenoxaprop und dessen Ester, insbesondere Fenoxaprop-ethyl oder Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon, Amidosulfuron, 1-(2-Alkoxyphenoxy-sulfonyl)-3-pyrimidin-2-yl-harnstoff-Herbizide, Nicosulfuron, DPX-E9636, Pirimsulfuron, Hoe 95 404, Metsulfuron-methyl,

N-Methyl-metsulfuron-methyl, (DPX-L5300), Thiameturon-methyl, Triasulfuron, Phenmedipham, Metamitron, Quizalofop-ethyl, S-23 212, V-53 482 und Bentazone sowie Glyphosate ausgewählt.

Die oberflächenaktiven Substanzen vom Typ der C_{10} – C_{18} -Alkylpolyglykoethersulfate werden vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, und/oder Ammoniumsalze, aber auch als Magnesiumsalze verwendet, wobei vorzugsweise 2 bis 5 Ethylenoxyeinheiten im Polyglykolteil enthalten sind. Besonders bevorzugt ist z. B. C_{12}/C_{14} -Fettalkoholdiglykoethersulfat-Natrium (Handelsname [®]Genapol LRO, Hoechst AG); diese Substanz wird im folgenden Netzmittel A genannt.

Das Gewichtsverhältnis von Herbizid zu Tensid kann in einem weiten Bereich variieren und hängt von der Wirksamkeit des Herbizids sowie der Konzentration in der Spritzbrühe ab. In der Regel ist es im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 200, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 100.

Es ist bereits bekannt, Netzmittel vom Typ der C_{12}/C_{14} -Fettalkoholdiglykoethersulfate zur Wirkungsverstärkung von Glufosinate einzusetzen; vgl. EP-A-0 48 436 (US-A-44 00 196), EP-A-3 36 151 sowie Proc. EWRS Symp. Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity, 227–232, 1988).

Es wurde in der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 9 01 12 739.9 bereits vorgeschlagen, wäßrige Zubereitungen von Herbiziden aus der Gruppe Glufosinate, Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon und Diclofopmethyl mit Alkylpolyglykoethersulfat-Na ([®]Genapol LRO, Hoechst AG) und mit Entschäumern aus der Gruppe der Perfluor-(C_6 – C_8)-alkylphosphinsäuren und/oder -phosphonsäuren herzustellen. Speziell wurde als Entschäumer ein Salz aus einem Talgfettaminethoxylat mit 15 EO, d. h. 15 Ethylenoxyeinheiten, ([®]Genamin T 150, Hoechst AG) und einem Entschäumer des genannten Typs, [®]Fluowett PP, Hoechst AG verwendet.

In der deutschen Patentanmeldung P 39 38 564.7 wurde bereits vorgeschlagen, ein wasserdispergierbares Granulat von Fenoxaprop-ethyl oder Fenoxaprop-P-ethyl herzustellen, das die 2- bis 4fache Menge, bezogen auf Herbizid, Genapol LRO als Netzmittel sowie einen Entschäumer auf Silikonbasis, ein Dispergiermittel auf Basis eines Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukts und ein Aluminiumsilikat enthält.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch herbizide Mittel mit einem Gehalt an

- a) Herbiziden aus der Gruppe, die aus blattwirksamen selektiven Herbiziden und den blattwirksamen nichtselektiven Herbiziden Glyphosate, Paraquat und Diquat besteht, und
- b) Tensiden aus der Gruppe der C_{10} – C_{18} -Alkylpolyglykoethersulfate und deren physiologisch verträglichen Salzen,

ausgenommen wäßrige Zubereitungen von Herbiziden aus der Gruppe Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon und Diclofopmethyl, die C_{12} – C_{14} -Alkyl-diglykoethersulfat-Natrium in Kombination mit einem Salz aus Talgfettaminethoxylat mit 15 EO und C_6 – C_{12} -Perfluoralkylphosphinsäuren/phosphonsäuren enthalten, und wasserdispergierbare Granulate, die Fenoxaprop-ethyl oder Fenoxaprop-P-ethyl und C_{12} – C_{14} -Alkyldiglykoethersulfat-Natrium, Entschäumer auf Silikonbasis, Dispergiermittel auf Basis von Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Aluminiumsilikat enthalten.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen (OL) Suspoemulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972–73; K. Martens, "Spray Drying Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen zusätzlichen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed, Darland Books, Caldwell N. J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed, J. Wiley & Sons, N. Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed, Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Für weitere Informationen zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G. C. Klingmann, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81–96 und J. D. Freyer, s. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101–103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Herbizid-Wirkstoff.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-% der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil

davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt. Meist liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Vorzugsweise enthalten die herbiziden Mittel neben den erfindungsgemäßen Bestandteilen a) und b) noch Wasser und gegebenenfalls organische Lösungsmittel und werden in Form einer wäßrigen konzentrierten Dispersion oder Emulsion formuliert oder als Tankmix in Form einer verdünnten Dispersion, Emulsion oder Lösung mit einem Verdünnungsgrad bis zu dem der gebrauchsfertigen Spritzbrühe hergestellt. In konzentrierten wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen ist das Gew.-Verhältnis von Herbizid a), insbesondere Fenoxaprop-ethyl oder Fenoxaprop-P-ethyl, zu Tensid b) vorzugsweise von 1 : 1,5 bis 1 : 4.

Auch Mischungen oder Mischformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Safenern, Düngemitteln, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich. Besonders bevorzugt ist ein als Tankmix hergestelltes herbizides Mittel, das zur Anwendung bevorzugte Mengen an Herbizid und Tensid enthält.

Zur Anwendung werden in handelsüblicher Form vorliegende konzentrierte Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Sprüh- und Adsorptionsgranulate, versprühbare Lösungen sowie als Tankmix hergestellte Spritzbrühen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Allerdings kann es vorteilhaft oder notwendig sein, den Spritzbrühen weitere Mengen an erfindungsgemäßen Tensiden b) und/oder andere übliche Hilfsmittel, insbesondere selbstemulgierende Öle oder Paraffinöle zuzugeben. Denn bei einigen der konzentrierten Formulierungen ist der Anteil an erfindungsgemäßen Tensiden nicht beliebig zu erhöhen, ohne die Stabilität der Formulierung zu beeinträchtigen.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Wirkstoffe. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,001 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die auffallende Wirkungsverbesserung durch die erfindungsgemäß eingesetzten Tenside, wie z. B. Netzmittel A geht weit über das hinaus, was beispielsweise andere herkömmliche Netzmittel leisten und kann deshalb als in besonderem Maße synergistisch wirkungsverstärkend bezeichnet werden. Dies um so mehr, als die erfindungsgemäßen Tenside für sich allein keine eigentliche herbizide Wirksamkeit haben und die Pflanzen kaum äußerlich sichtbar schädigen — gelegentlich kommt es auf der Blattspreite junger Pflanzen zu leichten Braunverfärbungen (sogenannten "Berostungen"), die sich jedoch sehr rasch innerhalb weniger Tage wieder verwachsen und dann nicht mehr zu sehen sind.

Einige empfindliche junge Unkräuter erleiden durch Netzmittel A allein einen leichten Wachstumsschock, d. h. sie bleiben über 1—2 Wochen im Wachstum gegenüber Kontrollpflanzen zurück, in der folgenden Zeit erholen sich die Pflanzen jedoch wieder und wachsen gesund weiter.

Bei gemeinsamer Ausbringung mit den herbiziden Wirkstoffen bewirken die erfindungsgemäßen Tenside jedoch eine ungewöhnlich starke Verbesserung der Wirkung, indem die Wirkstoffe nicht nur schneller, sondern auch vollständiger aufgenommen werden und ihr herbizide Effektivität wesentlich besser entfalten können.

Darüber hinaus wird die Wirksamkeit der applizierten Herbizide wesentlich weniger durch Wettereinflüsse, wie z. B. Regen, beeinträchtigt.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädipflanzen, vorzugsweise zur selektiven Bekämpfung von Schädipflanzen in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge der genannten Herbizide a) in Kombination mit mindestens einem der genannten Tenside b) auf die Pflanzen oder deren Anbaufläche appliziert.

Als Schädipflanzen sind bevorzugt die von den jeweiligen Herbiziden schon ohne Tensidzusatz zu bekämpfen den Schädipflanzen gemeint.

Der Anteil am Tensid b) in konzentrierten Formulierungen kann naturgemäß nicht beliebig erhöht werden, ohne die Stabilität der Formulierung nicht zu beeinträchtigen. Das Gewichtsverhältnis Herbizid : Tensid ist in den konzentrierten Formulierungen vorzugsweise von 10 : 1 bis 1 : 20.

Das Gewichtsverhältnis Herbizid : Tensid ist bei der Applikation vorzugsweise im Bereich 10 : 1 bis 1 : 200, insbesondere 4 : 1 bis 1 : 100 in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des jeweiligen Herbizids. Die Konzentration an erfindungsgemäßen Tensid b) ist vorzugsweise bei 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% waschaktiver Substanz in der Spritzbrühe bei einer Wasseraufwandmenge von 200 bis 600 l/ha. Die Dosis ist insbesondere bevorzugt von 300 bis 900 g waschaktiver Substanz des Tensids pro ha Anbaufläche.

A) Biologische Beispiele

Beispiel A1

Verschiedene wirtschaftlich wichtige Ungräser wurden in Töpfen von 13 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde im Gewächshaus angezogen und nach Erreichen von Größe und Wachstumsstadien, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind, mit dem Herbizid Fenoxaprop-P-ethyl allein und in Kombination mit Netzmittel A behandelt. Dabei wurde die mit Wasser zur Spritzbrühe verdünnte Formulierung (s.u.) des Herbizids bzw. des Tankmixes aus Herbizid-Formulierung, Netzmittel und Wasser mit einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha ausgebracht. Als zusätzlicher Vergleich wurde das Herbizid in getrennten analogen Versuchen in Kombination mit dem herkömmlichen Netzmittel Isotridecanolhexanethylen glykolether (*Genapol X060, Netzmittel B) appliziert.

Tabelle 1

Anzuchtbedingungen und Wachstumsstadien der Versuchspflanzen

Pflanzenart	Gewächshaus Temperatur tags/nachts	Größe (cm)	Wuchs stadium	
Alopecurus myosuroides (ALOMY)	20/14°C	23—25	Mitte Bestockung	5
Avena fatua (AVEFA)	20/14°C	31—33	Anfang Schossen	10
Sorghum halepense (SORHA)	24/18°C	18—32	6-Blatt-Stadium	

4 Wochen nach Applikation der Herbizide wurden die behandelten Pflanzen, die im Gewächshaus unter jeweils gleichen Temperaturbedingungen weiterkultiviert wurden, visuell bonitiert, indem die prozentuale Schädigung des pflanzlichen Wachstums festgestellt wurde. 15

Diese Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Daraus ist ersichtlich, daß das Netzmittel A die herbizide Wirksamkeit des Herbizids Fenoxaprop-P-ethyl, das in Form zweier herkömmlicher Formulierungen eingesetzt wurde, ganz erheblich steigert, während das herkömmliche Netzmittel B dies nicht in gleichem Maße vermag. 20

Tabelle 2

Herbizide Schädigung der Versuchspflanzen in %

Wirkstoff/Tensid	g AS/ha	AVEFA	ALOMY	SORHA	
H ₁	100	100	93	100	
	50	99	75	99	30
	25	55	50	94	
	12	15	20	50	
	6	—	—	10	
H ₁ + Netzmittel A*)	100+600	100	99	100	
	50+600	100	95	100	35
	25+600	97	75	100	
	12+600	94	55	100	
	6+600	—	—	99	
H ₁ + Netzmittel B*)	100+600	99	93	100	
	50+600	99	75	100	40
	25+600	93	60	98	
	12+600	45	35	88	
	6+600	—	—	45	
H ₂	100	100	97	100	45
	50	99	85	100	
	25	83	45	99	
	12	15	25	90	
	6	—	—	60	50
H ₂ + Netzmittel A*)	100+600	100	99	100	
	50+600	100	97	100	
	25+600	99	88	100	
	12+600	99	83	100	
	6+600	—	—	99	55
Netzmittel A*)	600	0	0	0	
Netzmittel B*)	600	0	0	0	

Abkürzungen zu Tabelle 2

AS = bezogen auf aktive Substanz (Herbizid) bzw. waschaktive Substanz (Netzmittel) 60

H₁ = Fenoxaprop-P-ethyl, formuliert als EW 7,5% (konzentrierte Emulsion)

H₂ = Fenoxaprop-P-ethyl, formuliert als EC 9% (Emulsionskonzentrat)

*) = Netzmittel wurden in einer Konzentration von jeweils 0,2 Gew.-% waschaktiver Substanz im Spritzwasser bei einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha eingesetzt.

Netzmittel A = C₁₂/C₁₄-Fettalkoholdiglykolethersulfat-Na (*Genapol LRO, 28%ige wäßrige Lösung) 65

Netzmittel B = Isoridecanolpolyglykolether mit 6 EO, (*Genapol X060)

Beispiel A2

Weizen (TRZAS) und die im Getreidebau vorkommenden Schadgräser Flughäfer (AVEFA) und Ackerfuchsschwanz (ALOMY) wurden im Gewächshaus bei Temperaturen von 18°C/12°C bis zum Stadium Mitte der Bestockung entsprechend einer Größe von 24–28 cm angezogen und mit den erfindungsgemäßen Präparaten behandelt.

Als Herbizid wurde Fenoxaprop-P-ethyl im Verhältnis 2 : 1 zusammen mit dem Safener Fenchlorazol-ethyl eingesetzt (H₃).

Die Applikation und Bonitierung erfolgte wie unter Beispiel A1 beschrieben. 4 Wochen nach der Applikation wurden die in folgender Tabelle 3 zusammengestellten herbiziden Aktivitäten gemessen.

Tabelle 3

Bekämpfung von Schadgräsern in Weizen

Wirkstoff/Tensid	g AS/ha	TRZAS	AVEFA	ALOMY
H ₃	100	0	99	90
	50	0	85	80
	25	0	60	35
	12	0	10	5
H ₃ + Netzmittel A	100 + 750	0	99	98
	50 + 750	0	98	92
	25 + 750	0	97	88
	12 + 750	0	95	75
H ₃ + Netzmittel B	100 + 750	0	99	95
	50 + 750	0	97	88
	25 + 750	0	90	70
	12 + 750	0	60	25
Netzmittel A	750	0	0	0
Netzmittel B	750	0	0	0

Abkürzungen:

AS = aktive bzw. waschaktive Substanz

H₃ = Fenoxaprop-P-ethyl/Fenchlorazol (2 : 1) als EW 7,5% (7,5%ige wäßrige Emulsion)

Netzmittel A und B sind wie in Tabelle 1 definiert und wurden mit 0,25 Gew.-% waschaktiver Substanz im Spritzwasser bei 300 l/ha Wasseraufwandmenge eingesetzt.

Die Ergebnisse zeigen, daß Netzmittel A die Wirksamkeit des Herbizids H₃ formuliert als EW 7,5% bei Zugabe von nur 0,25% Netzmittel A zur Spritzbrühe wesentlich erhöht. Das herkömmliche Netzmittel ist nicht in der Lage eine gleiche synergistische Wirkung hervorzurufen.

Beispiel A3

In analoger Weise zu Beispiel A1 wurde die Wirkungssteigerung von Nicosulfuron (SL-950) durch Netzmittel A getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4

Herbizide Wirkung von SL-950 (Nicosulfuron) bei Zusatz von *Genapol LRO (Netzmittel)

Wirkstoff/Tensid	Dosis g AS/ha	% Herbizide Wirksamkeit gegen		
		AVEFA	STEME	MATCH
Nicosulfuron (als WG 75)	10	0	0	0
	20	23	65	63
	40	58	75	73
	60	60	80	83
Nicosulfuron WG 75 + Netzmittel	10+600	75	85	85
	20+600	90	98	95
	40+600	93	100	98
	60+600	97	100	100
Nicosulfuron (als SC 04)	10	35	70	65
	20	63	90	80
	40	78	100	95
	60	94	100	97
Nicosulfuron SC 04 + Netzmittel	10+600	70	98	85
	20+600	90	100	100
	40+600	95	100	100
	60+600	100	100	100

Abkürzungen:

AVEFA = Avena fatua

STEME = Stellaria media

MATCH = Matricaria chamomilla

Nicosulfuron WG 75 = Nicosulfuron als 75%iges Granulat

Nicosulfuron SC 04 = Nicosulfuron als 4%iges Suspensionskonzentrat

Netzmittel = Netzmittel A wie nach Tabelle 1

Beispiel A4

Analog den Beispielen A1 bis A3 wurde die Wirkung von UBI-C4874 im Vergleich zur Kombination des Herbizids mit Netzmittel A getestet. Das Herbizid war als Emulsionskonzentrat EC 120 formuliert und wurde mit 300 l pro ha Wasseraufwandmenge auf die Pflanzen im 3- bis 4-Blattstadium (beginnende Bestockung) appliziert. Die Bonitierung erfolgte 2 bis 3 Wochen nach Applikation. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt:

Tabelle 5

Wirkungssteigerung von UBI-C4874

	g AS/ha	% Wirkung nach 14–21 Tagen auf			Sojabohne
		ECHCO	ELEAF	SORVE	
C 4874 (als EC 120)	60	50	96	43	0
	40	17	55	7	0
	30	10	35	0	0
C 4874 + Netzmittel A	40+900	99	99	100	0
Netzmittel A	900	0	0	0	0

Abkürzungen:

ECHCO = Echinochloa colonum

ELEAF = Eleusine africana

SORVE = Sorghum verticilliflorum

EC 120 = 12%iges emulgierbares Konzentrat

Netzmittel A = siehe Tabelle 1; die Konzentration in der Spritzbrühe war 0,3 Gew.-%.

Beispiel A5

Analog zu Beispiel A1 wurde der Sulfonylharnstoff DPX-E9636 in Kombination mit Netzmittel A auf dikotyle Unkräuter im Stadium 24 appliziert und 5 Wochen nach Behandlung bonitiert (siehe Tabelle 6):

Tabelle 6

Wirkungssteigerung von DPX-9636

Mittel	Dosis g AS/ha	Wirkung [%] gegen	
		ABUTH	SEBEX
DPX-E9636 (WP 20)	6,25	0	7
	12,5	0	17
	25,0	0	33
DPX-E9636 + Netzmittel A	6,25 + 280	7	70
	12,25 + 280	37	82
	25,0 + 28	60	89

Abkürzungen:
 DPX-E9636 WP 20 = Wirkstoff als 20%iges wasserdispergierbares Pulver
 Netzmittel A = *Genapol LRO, die Konzentration betrug in der Spritzbrühe 1 Gew.-% waschaktiver Substanz
 ABUTH = Abutylon theophrasti
 SEBEX = Sesbania exaltata

Beispiel A6

Analog zu Beispielen A1 bis A5 wurde die Wirkungssteigerung von Pirimisulfuron durch Netzmittel A bei dikotylen Unkräutern, jedoch im Feldversuch, getestet. Die Wasseraufwandmenge betrug 300 l/ha. (Ergebnisse s. Tabelle 7).

Tabelle 7

Wirkungssteigerung von Pirimisulfuron

Mittel	Dosis g AS/ha	Wirkung in %, 28 Tage nach Behandlung		
		ABUTH	SEBEX	SIDSP
Pirimisulfuron (WG 75)	20	0	0	0
	40	33	10	7
Pirimisulfuron + Netzmittel A	20 + 280	90	95	70
	40 + 280	93	97	88

Abkürzungen:
 WG 75 = wasserdispergierbares Granulat mit 75% Wirkstoffgehalt
 ABUTH = Abutylon theophrasti
 SEBEX = Sesbania exaltata
 SIDSP = Sida spinosa

Beispiel A7

Analog zu Beispiel A6 wurden Versuche mit den Sulfonylharnstoffen (WP 20) und Hoe 95404 (WP 20) als Herbizid und Galium aparine als Schadpflanze durchgeführt (s. Tabelle 8):

Tabelle 8

Mittel	Dosis [g AS/ha]	Wirkung gegen Galium aparine
Amidosulfuron	15	95
	30	97
Amidosulfuron + Netzmittel A	15 + 280	97
Hoe 95404	15	88
	30	97
Hoe 95404 + Netzmittel A	15 + 280	97

Beispiel A8

Analog Beispiel A1 wurden die in Tabelle 9 angegebenen Sulfonylharnstoffe gegen *Chenopodium album* (CHEAL) und *Galium aparine* (GALAP) getestet:

Tabelle 9

Mittel	Dosis [g AS/ha]	CHEAL	GALAP
Metsulfuron-methyl (DF 20)	4	27	68
Metsulfuron-methyl + Netzmittel A	4 + 250	100	80
Thiameturon-methyl (DF 75)	40	85	88
Thiameturon-methyl + Netzmittel A	40 + 250	93	95
N-Methyl-metsulfuron-methyl (DF 75)	10	85	23
N-Methyl-metsulfuron-methyl + Netzmittel	10 + 250	100	65
Triasulfuron	10	63	90
Triasulfuron + Netzmittel A	10 + 250	90	98

Beispiel A9

Analog Beispiel A1 wurden Unkräuter mit Glyphosate bzw. einer Kombination des Herbizids mit Netzmittel A behandelt, wobei zur Bestimmung der Regenfestigkeit 30 min nach Applikation mit 15 mm Wasser pro qm beregnet wurde. Wie die Ergebnisse aus Tabelle 10 zeigen, bleibt die hohe Wirksamkeit von Glyphosate nur bei dem Versuch mit Netzmittelzusatz erhalten.

Tabelle 10

Mittel	Dosis [g AS/ha]	% Wirkung		
		ANTAR	VIOAR	APESV
Glyphosate	1440	0	0	0
Glyphosate + Netzmittel A*)	1400 + 300	100	100	98

Anmerkungen:

*) Die Konzentration an Netzmittel A betrug in der Spritzbrühe 0,1 Gew.-%

APESV = *Aperaspica venti*

ANTAR = *Anthemis arvensis*

Beispiel A10

In einem Topfversuch wurde der Effekt eines Zusatzes verschiedener Netzmittel auf die Wirkung von Glyphosate geprüft. Hierzu wurden als Testpflanzen Sommer-Weizen (*Triticum aestivum*, TRZAS), Sommer-Gerste (*Hordeum vulgare*, HORVS) und Sommer-Raps (*Brassica napus*, BRSNS) verwendet, die Ende Juni in Töpfen ausgesät und unter Außen-Bedingungen in einer Vegetationshalle aufgestellt worden waren. Etwa 3 Wochen nach Aussaat, als die Pflanzen das 4. Blatt-Stadium erreicht hatten, wurde das Herbizid in Form einer handelsüblichen Formulierung des Herbizides Glyphosate mit 360 g/l Säure-Equivalent in Form seines Isopropylamin-Salzes in einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha auf die Pflanzen versprüht. Die netzmittelhaltigen Spritzbrühen enthielten Netzmittel in einer Konzentration von 0,2 Gew.-% waschaktiver Substanz. Nach der Behandlung wurden die Töpfe wieder in der Vegetationshalle aufgestellt und die Schäden nach 2 Wochen bonitiert (Ergebnisse s. Tabelle 11).

Das Herbizid war somit bei alleiniger Anwendung in einer Dosierung von 270 g/ha aktiver Substanz durchweg gut, in der halben Dosierung dagegen nur noch sehr unvollkommen wirksam. Der Zusatz des Netzmittels A dagegen führte in dieser Dosierung zur vollkommenen Abtötung aller drei Testpflanzen. Bei Verwendung der übrigen Netzmittel dagegen wurde die Wirkung entweder überhaupt nicht oder nur in sehr viel geringerem Ausmaß verbessert.

Tabelle 11

	Säure-Äquivalent Glyphosate, g/ha	% Wirkung TRZAS	HORVS	BRSNS
5	1. Standard-Formulierung ohne Zusatz			
	135	58	0	53
	270	100	99	99
10	540	100	100	100
	2. Standard-Formulierung plus Netzmittel A			
	135	100	100	95
	270	100	100	99
15	540	100	100	100
	3. Standard-Formulierung plus Netzmittel B			
	135	65	45	30
	270	99	73	40
20	540	100	100	80
	4. Standard-Formulierung plus Netzmittel C			
	135	78	70	20
	270	98	80	80
	540	100	100	95
25	5. Standard-Formulierung plus Netzmittel D			
	135	88	95	30
	270	100	100	99
	540	100	100	100
30	Abkürzungen:			
	Netzmittel A = C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkoholdiethylenglykolethersulfat-Natrium (*Genapol LRO)			
	Netzmittel B = Ethoxyliertes Isotridecanol mit 6 EO (Ethylenoxyeinheiten) (*Genapol X060, Hoechst)			
	Netzmittel C = Oxalkyliertes Polysiloxan (*Silwet L 77, Union Carbide)			
35	Netzmittel D = Ethoxyliertes Talgfettamin mit 20 EO (*Genamin T-200)			

Beispiel 11

Analog Beispiel A1 wurde im Topfversuch die Wirkung von Isoproturon in Kombination mit Netzmittel A gegen Nutz- und Schadpflanzen getestet. Isoproturon wurde in zwei üblichen Formulierungen eingesetzt. Die Wasseraufwandmenge betrug 300 l/ha und die Netzmittelkonzentration in der Spritzbrühe 0,25 Gew.-%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

Mittel	Dosis [g AS/ha]	% Wirkung nach 2 Wochen gegen			
		TRIAE	ALOMY	APSPV	
Isoproturon WP 75 (®Arelon WP 75%)	1000	0	35	38	10
	500	0	15	15	
	250	0	5	0	
	125	0	0	0	
	63	0	0	0	
Isoproturon WP 75 + Netzmittel A	1000+750	0	55	95	15
	500+750	0	53	94	
	250+750	0	5	40	
	125+750	0	0	10	
	63+750	0	0	0	
Isoproturon DIS 50 (®Arelon DIS 50%)	1000	0	0	68	20
	500	0	0	25	
	250	0	0	5	
	125	0	0	0	
	63	0	0	0	
Isoproturon DIS 50 + Netzmittel A	1000+750	0	75	83	25
	500+750	0	35	78	
	250+750	0	10	38	
	125+750	0	0	10	
	63+750	0	0	0	

Abkürzungen:

TRIAE = Weizen (*Triticum aestivum*)ALOMY = *Alopecurus myosuroides*APSPV = *Apera spica-venti*

WP 75 = Wasserdispergierbares Pulver mit 75% Wirkstoff

DIS 50 = Dispersion mit 50% Wirkstoff

Beispiel A12

Analog Beispiel A7 wurde emulgierbares Konzentrat von Phenmedipham, Netzmittel A und Wasser als Tankmix gemischt und in einem Feldversuch mit einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha gegen dikotyle Schadpflanzen im Vierblattstadium (Stadium 22) und in Zuckerrüben eingesetzt. 5 Wochen nach Behandlung wurden die in Tabelle 13 gezeigten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 13

Mittel	Dosis [g AS/ha]	% Wirkung bei			
		LAMAM	ERUVE	BETVU	
Phenmedipham	628	42	35	0	50
	1363	78	85	0	
Phenmedipham + Netzmittel A	628+280	98	90	0	
LAMAM = <i>Lamium amplexicaule</i>					
ERUVE = <i>Eruca vesicaria</i>					
BETVU = Zuckerrübe (<i>Beta vulgaris</i>)					

Beispiel 13

Analog Beispiel A12 wurde Metamitron (als 70%iges wasserdispergierbares Granulat dem Tankmix zugesetzt) und Netzmittel A in einem Feldversuch gegen *Papaver rhoeas* (PAPRH) getestet (siehe Tabelle 14):

Tabelle 14

Mittel	Dosis [g AS/ha]	% Wirkung gegen PAPRH
Metamitron	2,3	38
	3,5	63
Metamitron + Netzmittel A	2,3 + 0,25	96

Beispiel 14

Analog Beispiel A12 wurde in einem Feldversuch Quizalofop-ethyl, das als 10%iges emulgierbares Konzentrat dem Tankmix zugeführt wurde, und Netzmittel A mit einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha gegen *Hordeum vulgare* (HORVU) im Stadium anfangender Schossen und *Setaria viridis* (SETVI) im Anfang der Besteckung appliziert. *Hordeum vulgare* ist hierbei nicht die Kulturgerste, sondern die als Ungras spontan auftretende Gerste ("Volunteer Barley"). Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Mittel	Dosis [g AS/ha]	% Wirkung gegen	
		HORVU	SETVI
Quizalofop-ethyl	50	75	48
	75	87	—
	100	88	—
Quizalofop-ethyl + Netzmittel A	50 + 140	87	95
	75 + 84	89	—
	75 + 250	91	—
	75 + 420	84	—

Beispiel A15

Analog Beispiel A14 wurde Bentazone, das als 48%iges handelsübliches emulgierbares Konzentrat für den Tankmix eingesetzt wurde, und Netzmittel A im Feldversuch gegen *Portulaca oleracea* (POROL) und *Cyperus rotundus* (CYPRO) getestet. Aus den Ergebnissen (siehe Tabelle 16) wird erkennbar, daß der Zusatz von Netzmittel A bei gleicher Wirkung erhebliche Einsparung an Wirkstoff ermöglicht.

Tabelle 16

Mittel	Dosis [g AS/ha]	% Wirkung gegen	
		POROL	CYPRO
Bentazone	720	85	25
	960	97	27
	1440	100	50
Bentazone + Netzmittel A	720 + 280	100	55

Im folgenden werden Beispiele für erfindungsgemäße Formulierungen gegeben, ohne daß damit die Art der möglichen erfindungsgemäßen Formulierungen begrenzt wird.

B) Formulierungsbeispiele

Beispiel B1 (EW-Formulierung)

9,0 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl werden in 35,0 Gew.-% eines Aromaten-Gemisches (Siedebereich 219°C—282°C) gelöst und mit 4,0 Gew.-% Fettsäurepolyglykolester (mit 40 EO) versetzt. Dieses Gemisch setzt man bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu 30,0 Gew.-% einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes eines phosphorylierten Ethylenoxidpropylenoxid-ethylenoxid-Blockpolymerisates und rührt, bis die Emulsion homogen ist. Dann setzt man unter weiterem Rühren 15,0 Gew.-% des Natriumsalzes eines Alkyl-polyglykolethersulfates (Netzmittel A) und danach 7,0 Gew.-% Glycerin zu und läßt die entstandene weiße Emulsion noch 15 Minuten nachrühren (Anmerkung: EO = Ethylenoxyeinheiten —CH₂CH₂O—).

Beispiel B2(EW-Formulierung)

6,0 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl und 3,0 Gew.-% Fenchlorazoethyl werden in 40 Gew.-% eines Aromaten-Gemisches (Siedebereich 219°C—282°C) gelöst und mit 4,0 Gew.-% Fettsäurepolyglykolester (mit 40 EO) versetzt. Dieses Gemisch setzt man bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zu 30,0 Gew.-% einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines phosphorylierten Ethylenoxid-propylenoxid-ethylenoxid-Blockpolymerisates und rührt, bis die Emulsion homogen ist. Dann setzt man unter weiterem Rühren 12,0 Gew.-% des Natriumsalzes eines Alkyl-polyglykol-ethersulfates (Netzmittel A) und danach 5,0 Gew.-% Propylenglykol zu und läßt die entstandene weiße Emulsion noch ca. 15 Minuten nachrühren.

Patentansprüche

1. Verwendung von Tensiden aus der Gruppe der C₁₀—C₁₈-Alkylpolyglykolethersulfate und deren physiologisch verträglichen Salze als Wirkungsverstärker für Herbizide, aus der Gruppe, die aus blattwirksamen selektiven Herbiziden und den blattwirksamen nichtselektiven Herbiziden Glyphosate, Paraquat und Diquat besteht.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge eines der Herbizide zusammen mit einem der Tenside auf Schädnpflanzen oder deren Anbaufläche appliziert und das Gewichtsverhältnis von Herbizid zu Tensid 10 : 1 bis 1 : 200 beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Herbizid und Tensid gemeinsam in Form einer wäßrigen Spritzbrühe ausgebracht werden und die Konzentration an Tensid 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Spritzbrühe, beträgt.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Herbizide selektive Herbizide aus der Gruppe der Gräserherbizide, Harnstoffderivate, Sulfonylharnstoff-Herbizide, Diphenyletherderivate und Dikotylen-Herbizide eingesetzt werden.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizide aus der Gruppe, bestehend aus Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren und deren Ester, Cyclohexandion-Derivaten, Flughafer-Herbiziden, Isoproturon, Chlortoluron, Sulfonylharnstoffen, Diphenyletherderivaten, Wuchsstoffherbiziden, Hydroxybenzonitrilen, Phenmedipham, Diflufenican, Fluroxypyr, Ethofumesate, Quinmerac, Quinchlorac, Bentazone, Metamitron, S-23121 und V-53482, ausgewählt sind.
6. Herbizide Mittel mit einem Gehalt an
 - a) Herbiziden aus der Gruppe, die aus blattwirksamen selektiven Herbiziden und den blattwirksamen nichtselektiven Herbiziden Glyphosate, Paraquat und Diquat besteht, und
 - b) Tensiden aus der Gruppe der C₁₀—C₁₈-Alkylpolyglykolethersulfate und deren physiologisch verträglichen Salzen,
 ausgenommen wäßrige Zubereitungen von Herbiziden aus der Gruppe Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon und Diclofopmethyl, die C₁₂—C₁₄-Alkyl-diglykolethersulfat-Natrium in Kombination mit einem Salz aus Talgfettaminethoxylat mit 15 EO und C₆—C₁₇-Perfluoralkylphosphinsäuren/-phosphonsäuren enthalten, und wasserdispergierbare Granulate, die Fenoxaprop-ethyl oder Fenoxaprop-P-ethyl und C₁₂—C₁₄-Alkyl-diglykolethersulfat-Natrium, Entschäumer auf Silikonbasis, Dispergiermittel auf Basis von Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Aluminiumsilikat enthalten.
7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Herbizid zu Tensid 10 : 1 bis 1 : 200 ist.
8. Mittel nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Tensid in einer wäßrigen Spritzbrühe 0,05 bis 2 Gew.-% waschaktive Substanz beträgt.
9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Herbizide selektive Herbizide aus der Gruppe der Gräserherbizide, Harnstoffderivate, Sulfonylharnstoff-Herbizide, Diphenyletherderivate und Dikotylen-Herbizide eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädnpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer der in Anspruch 1 definierten Kombination aus Herbizid und Tensid auf die Pflanzen oder deren Anbaufläche appliziert.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Herbizid zu Tensid 10 : 1 bis 1 : 200 beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Applikation mittels wäßriger Spritzbrühe erfolgt, in der die Konzentration an Tensid 0,05 bis 2 Gew.-% beträgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosis an Tensid 600 bis 900 g waschaktiver Substanz pro Hektar Anbaufläche beträgt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schädnpflanzen selektiv in Nutzpflanzenkulturen bekämpft werden.

— Leerseite —

CONCISE EXPLANATION OF PRIOR ART REFERENCES

DD 42 948 relates to a carrier material for organic pesticides which are formulated as powders. Said carrier material consists of amorphous, highly disperse, hydrated silicic acid having a SiO_2 content of approximately 90 % and a pH in the range of 6.5 to 8.5 (in 10% aqueous dispersion). The specific surface is at least $110 \text{ m}^2/\text{g}$, the mean particle size is $0.025 \text{ }\mu\text{m}$, and the specific weight is in the range of 1.8 to 2.1 g/cm^3 . These silicic acids are highly porous, and are obtainable by precipitation or by pyrogenic decomposition, and they can be used for producing formulations of organic pesticides in powder form. They are particularly suitable for use in combination with highly concentrated active substances, or of active substances, which are impure, greasy or liquid.

DE 40 29 304 A1 concerns herbicide formulations having an enhanced herbicidal activity which is caused by a synergistic action of specific group of surfactants and specific group of herbicide compounds. In particular, this enhanced activity is observed when surfactants from the group of C_{10} - C_{18} alkyl polyglycol ether sulphates (and their physiologically acceptable salts) are combined with selective herbicides having foliar action, or with the non-selective herbicides glyphosate, paraquat or diquat, which also have foliar action. Selective herbicides having foliar action can be selected, for example, from the groups of urea derivatives or sulfonyl urea herbicides. The herbicide agents may be formulated, for instance, as powders, emulsions or suspension concentrates. These formulations are then used to prepare aqueous spray mixtures to be applied to the weeds. The surfactant concentration in the aqueous spray mixtures is in the range of 0.05 to 2 %-wt..

THIS PAGE BLANK (USPTO)